

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی اصفهان  
دانشکده شیمی

استفاده از کربوکسیلیک اسیدهای  $N$ -تری ملیتیل ایمیدو- $L$ -آمینواسیدها به عنوان  
یک عامل جفت شونده بر سطح نانوذرات زیر کونیا و کاربرد آن برای تولید  
نانوکامپوزیت‌های پلی(آمید-ایمید) مشتق شده از آمینواسید لوسین و دی‌آمین  
سولفون

پایان‌نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی - پلیمر

لیلا مانی

استاد راهنما

پروفسور شادپور ملک‌پور



دانشگاه صنعتی اصفهان  
دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی آلی - پلیمر لیلا مانی

تحت عنوان

استفاده از کربوکسیلیک اسیدهای  $N$ -تری ملیتیل ایمیدو- $L$ -آمینواسیدها به عنوان یک عامل جفت شونده بر سطح نانوذرات زیر کونیا و کاربرد آن برای تولید نانوکامپوزیت های پلی (آمید-ایمید) مشتق شده از آمینواسید لوسین و دی آمین سولفون

در تاریخ ۱۳۹۲/۱۰/۲۳ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت:

پروفسور شادپور ملک پور

۱- استاد راهنمای پایان نامه

دکتر کاظم کرمی

۲- استاد مشاور پایان نامه

دکتر حسین توکل

۳- استاد داور

دکتر محمد دیناری

۴- استاد داور

دکتر علیرضا نجفی

سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده

## سپاس و قدردانی

حمد و سپاس خدایی را که خود، خویش را به ما شناسانید، و شکرگزاری در برابر نعمت هایش را به ما الهام کرد، و درهای شناخت ربوبیت خویش را بر ما گشود. خدای من تو را حمد و سپاس می‌نمایم در برابر احسان نیکویت و فراوانی و وفور نعمت هایت و بسیاری عطا هایت و بر رحمتی که مریدان برتری، بخشیدی، پس به راستی که در حق من لطف و احسان بایی کرده‌ای که از شکر و سپاسگزاری آن‌ها عاجز و ناتوانم.

شکر و سپاس از یکی از بزرگ مردان علم شیعی پلیمر، استاد راهنمای بزرگوارم، جناب آقای پروفور ملک پور که در کمال صبوری، دلسوزی و فروتنی نه تنها شاخه‌ای از علوم آفرینش، بلکه بهترین استقرا را به من آموختند تا در تمامی زندگانی‌هایم و مدار ایشان باشم. تنها می‌توانم از خداوند سلامتی و موفقیت روز افزون ایشان را خواستار باشم.

از جناب آقای دکتر کرمی که زحمت مشاوره‌ی این پایان نامه را به عهده داشتند کمال شکر را دارم. از جناب آقایان دکتر دیناری و دکتر توکل که قبول زحمت کرده و داوری پایان نامه را پذیرفتند قدردانی می‌کنم.

از جناب آقایان دکتر دیناری و دکتر نظری و سرکار خانم دکتر خانی به واسطه‌ی راهنمایی‌های خالصانه‌ی ایشان که بسیاری از سختی‌ها را برایم آسان تر نمودند سپاسگزاری می‌نمایم.

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات  
و نوآوری‌های ناشی از تحقیق موضوع این پایان‌نامه  
متعلق به دانشگاه صنعتی اصفهان است.

تقدیم به کسانی

لذت دانستن

حصارت خواستن

عظمت رسیدن

و تجربه های زیبای زندگی ام

مدیون حضور سبز آن هست

تقدیم به خانواده ام

## فهرست مطالب

فهرست مطالب .....	هشت
فهرست شکل‌ها و طرح‌ها .....	یازده
فهرست جدول‌ها .....	سیزده
چکیده .....	۱
<b>فصل اول - مقدمه .....</b>	<b>۲</b>
۱-۱- نانومواد .....	۲
۱-۱-۱- تفاوت میان نانومواد و مواد توده‌ای .....	۳
۱-۱-۲- برخی خواص و کاربرد نانومواد .....	۳
۲-۱- نانوذرات .....	۴
۱-۲-۱- سنتز نانوذرات .....	۵
۲-۲-۱- زیرکونیا (زیرکونیوم دی‌اکسید) .....	۶
۳-۱- اصلاح سطح .....	۷
۱-۳-۱- اصلاح‌کننده‌ها .....	۸
۴-۱- پلیمر .....	۱۰
۱-۴-۱- روش‌های سنتز پلیمر .....	۱۰
۲-۴-۱- کوپلیمرها .....	۱۱
۳-۴-۱- پلی (آمید-ایمید) .....	۱۱
۵-۱- مایعات یونی .....	۱۳
۶-۱- مقاومت حرارتی پلیمرها .....	۱۴
۷-۱- آمینواسید در ساختار پلیمر .....	۱۵
۸-۱- پلیمرهای زیست تخریب‌پذیر .....	۱۵
۹-۱- پلیمرهای فعال نوری .....	۱۶
۱۰-۱- کامپوزیت‌های پلیمری .....	۱۷
۱-۱۰-۱- نانوکامپوزیت‌های پلیمری .....	۱۷
۲-۱۰-۱- روش‌های تشکیل نانوکامپوزیت‌ها .....	۱۸

۱۸	.....۳-۱۰-۱- دو روش بررسی نانو کامپوزیت ها
۱۹	.....۱۱-۱- امواج فراصوت
۲۰	.....۱۲-۱- نتایج پیشین
۲۰	.....۱۳-۱- هدف
۲۲	<b>فصل دوم- بخش تجربی</b>
۲۲	.....۱-۲- مواد اولیه
۲۳	.....۲-۲- دستگاه های شناسایی و تجهیزات
۲۴	.....۳-۲- تهیه دی کربوسیلیک اسیدهای فعال نوری
۲۴	.....۱-۳-۲- تهیه دی کربوسیلیک اسید <i>N</i> -تری ملیتیل ایمیدو- <i>L</i> -آلانین (۴a) (TMA-A)
۲۴	.....۲-۳-۲- تهیه دی کربوسیلیک اسید <i>N</i> -تری ملیتیل ایمیدو- <i>L</i> -لوسین (۴b) (TMA-L)
۲۵	.....۳-۳-۲- تهیه دی کربوسیلیک اسید <i>N</i> -تری ملیتیل ایمیدو- <i>L</i> -متیونین (۴c) (TMA-M)
۲۵	.....۴-۳-۲- تهیه دی کربوسیلیک اسید <i>N</i> -تری ملیتیل ایمیدو- <i>L</i> -فنیل آلانین (۴d) (TMA-P)
۲۵	.....۵-۳-۲- تهیه دی کربوسیلیک اسید <i>N</i> -تری ملیتیل ایمیدو- <i>L</i> -والین (۴e) (TMA-V)
۲۶	.....۴-۴-۲- اصلاح سطح نانو ذرات زیر کونیا با دی اسیدهای (۴a-۴e)
	.....۵-۲- تهیه پلی (آمید-ایمید) (۷) فعال نوری مشتق شده از دی اسید فعال نوری و دی آمین آروماتیک ۴،۴-سولفونیل دی آنیلین (۶) از طریق پلیمر شدن تراکمی در شرایط شیمی سبز
۲۷	.....۶-۲- تهیه نانو کامپوزیت ها از پلی (آمید-ایمید) و نانوزیر کونیا اصلاح شده با دی کربوسیلیک اسیدهای فعال نوری <i>N</i> -تری ملیتیل-ایمیدو- <i>L</i> -لوسین
۲۸	.....۱-۶-۲- تهیه نانو کامپوزیت (۴) PAI/ZrO <sub>2</sub> NC
۲۸	.....۲-۶-۲- تهیه نانو کامپوزیت (۸) PAI/ZrO <sub>2</sub> NC
۲۸	.....۳-۶-۲- تهیه نانو کامپوزیت (۱۲) PAI/ZrO <sub>2</sub> NC
۲۹	<b>فصل سوم- بحث و نتیجه گیری</b>
۲۹	.....۱-۳- تهیه دی اسیدها
۳۳	.....۲-۳- اصلاح سطح نانو ذرات زیر کونیا
۳۴	.....۱-۲-۳- شناسایی نانو ذرات اصلاح شده با معرف های اصلاح کننده دی کربوسیلیک اسید با روش FT-IR
۳۶	.....۲-۲-۳- بررسی ساختار کریستالی نانو ذرات پس از اصلاح سطح



۳۷	۳-۲-۳- بررسی اثر اصلاح کننده بر پراکنندگی نانو ذرات بعد از اصلاح سطح.....
۳۸	۳-۲-۴- آنالیز حرارتی نانو ذرات اصلاح شده.....
۳۹	۳-۳- سنتز پلی (آمید-ایمید).....
۴۱	۴-۳- تهیه نانو کامپوزیت های PAI/ ZrO <sub>2</sub> .....
۴۱	۳-۴-۱- طیف سنجی FT-IR.....
۴۳	۳-۴-۲- بررسی پراش اشعه ی ایکس.....
۴۴	۳-۴-۳- مشاهدات FE-SEM و TEM نانو کامپوزیت ها.....
۴۵	۳-۴-۴- آنالیز پایداری حرارتی نانو کامپوزیت ها در مقایسه با پلی (آمید-ایمید).....
۴۷	۳-۵- نتیجه گیری.....
۴۸	۳-۶- آینده نگری.....
۴۹	فهرست علائم اختصاری.....
۵۰	مراجع.....
۵۶	چکیده انگلیسی.....

## فهرست شکل‌ها و طرح‌ها

- طرح (۱-۱): تعدادی از اصلاح‌کننده‌های سطح نانوذرات ..... ۹
- طرح (۲-۱): نمونه‌ای از واکنش سنتز پلی (آمید-ایمید) ..... ۱۳
- طرح (۳-۱): نمونه‌های از پلیمرهای افزایشی و تراکمی با فعالیت نوری ..... ۱۷
- طرح (۱-۳): پنج دی اسید سنتز شده‌ی فعال نوری ..... ۳۰
- طرح (۲-۳): اصلاح سطح فاز منوکلینیک نانوزیرکونیا با دی‌اسیدهای فعال نوری ..... ۳۳
- طرح (۳-۳): واکنش تهیه پلی (آمید-ایمید) ..... ۳۹
- طرح (۴-۳): برهمکنش نانوذرات اصلاح شده با بستر پلیمری ..... ۴۲
- شکل (۱-۱): فازهای مختلف زیرکونیوم دی‌اکسید ..... ۷
- شکل (۲-۱): ساختار کوپلیمر (a تصادفی، b متناوب، c دسته‌ای و d پیوندی) ..... ۱۱
- شکل (۱-۳): طیف FT-IR (KBr) پنج دی اسید سنتز شده‌ی ۴a - ۴e ..... ۳۱
- شکل (۲-۳): رشد کلونی (a باکتری در محیط کشت TMA-V، b باکتری در محیط کشت TMA-M، c قارچ در محیط کشت TMA-V و d قارچ در محیط کشت TMA-M) ..... ۳۲
- شکل (۳-۳): طیف FT-IR (KBr) نانوزیرکونیا، دی اسید اصلاح‌کننده و نانوزیرکونیای اصلاح‌شده با TMA-L ..... ۳۵
- شکل (۴-۳): طیف FT-IR (KBr) نانوزیرکونیای اصلاح شده با پنج دی اسید ۴a - ۴e ..... ۳۵
- شکل (۵-۳): الگوی پراش XRD مربوط به (a نانوزیرکونیا، b  $ZrO_2/TMA-L$  و c  $ZrO_2/TMA-P$ ) ..... ۳۶
- شکل (۶-۳): تصاویر FE-SEM مربوط به (a  $ZrO_2/TMA-A$ ، b  $ZrO_2/TMA-L$ ، c  $ZrO_2/TMA-M$ ، d  $ZrO_2/TMA-P$  و e  $ZrO_2/TMA-V$ ) ..... ۳۷
- شکل (۷-۳): تصاویر TEM مربوط به  $ZrO_2/TMA-L$  ..... ۳۸
- شکل (۸-۳): آنالیز حرارتی نانوزیرکونیا و اصلاح سطح شده‌ی آن با TMA-L ..... ۳۸
- شکل (۹-۳): طیف FT-IR (KBr) پلی (آمید-ایمید) ..... ۴۰
- شکل (۱۰-۳): طیف FT-IR مربوط به (a پلی (آمید-ایمید)، b نانوکامپوزیت ۴٪، c نانوکامپوزیت ۸٪ و d نانوکامپوزیت ۱۲٪) ..... ۴۲
- شکل (۱۱-۳): طیف XRD مربوط به (a پلی (آمید-ایمید)، b نانو ذره اصلاح سطح شده‌ی  $ZrO_2/TMA-L$ ، c نانوکامپوزیت ۸٪ و d نانوکامپوزیت ۱۲٪) ..... ۴۳
- شکل (۱۲-۳): تصاویر آنالیز FE-SEM برای (a، b) پلی (آمید-ایمید)، c، d نانوکامپوزیت ۴٪، e، f نانوکامپوزیت ۸٪ و g، h نانوکامپوزیت ۱۲٪ ..... ۴۴

شکل (۳-۱۳): تصاویر TEM نانو کامپوزیت (۸/۷) PAI/ ZrO<sub>2</sub> NC ..... ۴۵

شکل (۳-۱۴): آنالیز TGA پلی (آمید-ایمید) و نانو کامپوزیتهای ۴، ۸ و ۱۲ درصد وزنی ..... ۴۶

## فهرست جدول‌ها

جدول (۱-۳): ویژگی‌های دی‌اسیدهای سنتز شده ..... ۳۰

جدول (۲-۳): داده‌های آنالیز حرارتی پلی(آمید-ایمید) و نانوکامپوزیت‌های ۴، ۸ و ۱۲ درصد وزنی ..... ۴۶

## چکیده

در این پروژه‌ی تحقیقاتی، نانو کامپوزیت‌های پلیمری جدید بر پایه‌ی آمینواسیدها، با ویژگی زیست تخریب پذیری و دارای فعالیت نوری سنتز شدند. برای این هدف، تعدادی از دی‌کربوکسیلیک‌اسیدهای زیست فعال حاوی آمینواسیدهای مختلف به عنوان اصلاح کننده برای اصلاح سطح نانوذرات زیرکونیا سنتز شدند. تری‌ملیتیک‌انیدرید و آمینواسیدهای L-آلانین، L-لوسین، L-متیونین، L-فنیل‌آلانین و L-والین برای تهیه‌ی دی‌اسیدهای فعال نوری استفاده شدند. تابش امواج فراصوت به عنوان روشی برای اصلاح سطح به کار گرفته شد. برهمکنش‌های مختلف میان اصلاح کننده‌ها و گروه‌های هیدروکسیل روی سطح نانوذرات، آن‌ها را از آب‌دوستی به آب‌گریز بودن تغییر می‌دهد. در نتیجه‌ی نیروهای دافعه میان نانوذرات اصلاح شده، آن‌ها بهتر می‌توانند پراکنده شوند. آنالیزهای FT-IR، XRD، TGA، FE-SEM و TEM بر روی نمونه‌های آماده شده انجام گرفت تا اصلاح موفقیت آمیز نانوذرات زیرکونیا را نشان دهد. آنالیز مورفولوژی سطح، پراکندگی مطلوب نانوذرات بعد از اصلاح را تأیید کرد. برای ادامه‌ی پروژه، نانوذره‌ی اصلاح شده توسط دی‌اسید حاوی آمینواسید لوسین انتخاب گردید. به منظور دستیابی به یک پراکندگی مطلوب برای نانوذرات در بستر پلیمری، دی‌اسیدی یکسان در ساختار پلیمر استفاده شد. بنابراین، یک پلی (آمید-ایمید) با کارایی بالا از واکنش تراکمی میان دی‌آمین ۴،۴-سولفونیل دی‌آنیلین و دی‌کربوکسیلیک-اسید فعال نوری N-تری‌ملیتیل‌ایمیدو-L-لوسین در یک محیط سبز سنتز شد. در این واکنش تری‌فنیل فسفست و تترابوتیل آمونیوم برماید به عنوان عامل فعال کننده و محیط مناسب بدون هیچ حلال آلی استفاده شد. با وارد کردن درصد‌های وزنی متفاوت از زیرکونیای اصلاح شده‌ی توسط N-تری‌ملیتیل‌ایمیدو-L-لوسین در این بستر پلیمری، نانو کامپوزیت‌هایی با خواصی بهبود یافته حاصل گردید. امواج فراصوت برای پراکندگی یکنواخت نانوذرات در بستر پلی (آمید-ایمید) استفاده شد. نانو کامپوزیت‌های به دست آمده با آنالیزهای FT-IR، XRD، TGA، FE-SEM و TEM مورد شناسایی قرار گرفتند. آنالیز XRD مربوط به نانو کامپوزیت‌ها، هم پیک‌های کریستالی نانوذرات و هم پیک آمورف بستر پلیمری را نشان داد. تصاویر FE-SEM و TEM یک پراکندگی نسبتاً مطلوب را نمایان کرد. در آنالیز TGA بهبود پایداری گرمایی نانو کامپوزیت‌های حاصل شده تأیید گردید.

## کلمات کلیدی:

نانوذرات زیرکونیا، نانو کامپوزیت، اصلاح سطح، پلی (آمید-ایمید)، تابش فراصوت

## فصل اول

### مقدمه

#### ۱-۱- نانومواد<sup>۱</sup>

نانوتکنولوژی و نانومواد در سال‌های اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. کلمه‌ی نانوتکنولوژی برای به‌کارگیری موادی در اندازه‌ی اتمی یا مولکولی یا به‌نوساختارهای تولید شده به روش لیتوگرافی<sup>۲</sup> اطلاق می‌شود. اما نانومواد ذراتی در ابعاد نانو هستند و با روش‌های سنتز شیمیایی تولید می‌شوند. در هر دو مورد خواصی منحصر به-فرد و متفاوت از مواد توده‌ای<sup>۳</sup> مشاهده می‌شود. نانومواد می‌توانند ابعاد نانو را در یک بعد، دو بعد (مانند الیاف) و یا در سه بعد (مانند ذرات) داشته باشند. آن‌ها می‌توانند در اشکال مختلف مانند تک<sup>۴</sup>، کلوخه‌ای<sup>۵</sup>، لوله‌مانند<sup>۶</sup> و اشکال غیرمتداول دیگر باشند. تاریخ نانومواد به زمان استفاده‌ی انسان‌های اولیه از آتش برمی‌گردد که ذرات دود در ابعاد نانو تشکیل می‌شد. اگرچه تاریخ علمی نانومواد مدت زیادی پس از آن آغاز شد. یکی از اولین گزارش‌های علمی

---

<sup>1</sup> Nanomaterials

<sup>2</sup> Lithographic techniques

<sup>3</sup> Bulk

<sup>4</sup> Single

<sup>5</sup> Aggregated

<sup>6</sup> Tubular

سنتر نانوذرات طلا بود که توسط مایکل فارادی<sup>۱</sup> در سال ۱۸۵۷ انجام پذیرفت. در اوایل دهه ۱۹۴۰ نانوذرات سیلیکا تهیه شدند. در سال ۱۹۷۶ برای نخستین بار نانو کریستال‌ها سنتز شدند. امروزه با سرعت چشمگیری تولید و استفاده از نانو ساختارها در زمینه‌های گوناگون رو به افزایش است [۱،۲].

### ۱-۱-۱- تفاوت میان نانومواد و مواد توده‌ای

دو عامل اصلی موجب می‌شود که نانومواد نسبت به مواد توده‌ای متفاوت باشند: تأثیر سطح<sup>۲</sup> و تأثیر کوانتوم<sup>۳</sup>. نانوذرات سطح زیادی دارند و تعداد در واحد جرم آن‌ها بیشتر است. یک کربن در اندازه میکرو و قطر ۶۰ میکرومتر، سطح ۰/۰۱ میلی‌متر مربع دارد، در حالی که جرم یکسانی از کربن در اندازه نانو با قطر ۶۰ نانومتر، سطح ۱۱/۳ میلی‌متر مربع دارد و شامل یک بیلیون نانوذره است. نسبت سطح به حجم (جرم) برای ذراتی با قطر ۶۰ نانومتر هزاران بار بیشتر از ذراتی با قطر ۶۰ میکرومتر است. بنابراین نانوذرات سطح بیشتری برای واکنش‌های شیمیایی دارند و واکنش پذیری آن‌ها بیشتر است. علاوه بر این نقاط کوانتومی<sup>۴</sup>، مانند نانوذرات اثرات کوانتومی دارند. زیرا هرچه اندازه ذرات کوچک‌تر باشد از مکانیک کلاسیک دورتر شده و رفتارهای کوانتومی بیشتری نشان می‌دهند. این اثرات ناشی از کاهش اندازه، روی اکثر خواص فیزیکی نانوذرات نیز اثر می‌گذارد و اغلب موارد خواص نانوذرات شگفت‌انگیزتر از نوع توده‌ای آن‌هاست [۳،۴].

### ۱-۱-۲- برخی خواص و کاربرد نانومواد

خواص بهبود یافته و منحصربه‌فردی با کاهش اندازه به نانو مشاهده می‌شود که برخی از آن‌ها عبارت‌اند از:

- خواص الکتریکی: خواص الکتریکی نانوذرات ما بین خواص الکتریکی فلزات و مواد نیمه‌هادی می‌باشد که این به قطر آن‌ها بستگی دارد.
- خواص حرارتی: نانومواد هدایت حرارتی زیادی دارند. هدایت حرارتی آن‌ها ده برابر فلزات است.
- خواص مکانیکی: نانومواد بسیار سخت می‌باشند و فشار بالایی را تحمل می‌کنند.

این خواص شگفت‌انگیز سبب کاربردهای متنوع آن‌ها شده است که برخی از این کاربردها به این شرح می‌باشند:

- ضد آفتاب<sup>۵</sup>: محافظ‌های UV متداول پایداری ضعیفی در طولانی مدت دارند. افزودن نانوذرات معدنی مانند تیتانیوم دی‌اکسید و روی اکسید سبب می‌شود تا این نانوذرات امواج فرابنفش را جذب و بازتاب کنند در حالی که برای نور مرئی شفاف هستند.
- رنگ: افزودن نانوذرات معدنی به رنگ، کارایی رنگ را افزایش می‌دهد و رنگ را شفاف‌تر می‌کند. این رنگ‌ها خواص متفاوتی دارند و می‌توانند در رنگ خودرو و هواپیما استفاده شوند.

<sup>1</sup> Michael Faraday

<sup>2</sup> Surface effect

<sup>3</sup> Quantum effect

<sup>4</sup> Quantum dots

<sup>5</sup> Sunscreen

- کاتالیزور: نانوذرات سطح زیادی دارند و بنابراین فعالیت کاتالیستی بالایی را دارا می‌باشند. استفاده از نانوذرات به جای فلز، مقدار نیاز به فلزات که قیمت بیشتری دارند را کاهش می‌دهد.
- پزشکی: در سیستم رهایش دارو، مهندسی بافت برای جایگزینی بافت آسیب‌دیده، دندان‌پزشکی و تولید اعضا و استخوان‌های مصنوعی از نانوذرات استفاده می‌کنند.
- حسگرهای گازی<sup>۱</sup>: گازهایی مانند  $\text{NO}_2$  و  $\text{NH}_3$  با افزایش هدایت الکتریکی نانومواد می‌توانند تشخیص داده شوند.
- غذا: در فرایند تولید و بسته‌بندی مواد غذایی از نانوتکنولوژی استفاده می‌شود.
- انرژی: ذخیره، تبدیل و تولید انرژی با بهره‌گیری از نانوتکنولوژی بهبود می‌یابد.
- باتری‌ها: با افزایش کاربرد وسایل الکترونیکی قابل جابجایی، نیاز به باتری‌های با وزن کم و قابلیت ذخیره‌ی بالای انرژی، افزایش می‌یابد. افزودن نانوذرات معدنی قابلیت تولید این باتری‌ها را ایجاد می‌کند [۵].

## ۱-۲- نانوذرات

امروزه نانوذرات نیز به عنوان یک دسته از نانومواد به علت خواص بهبودیافته و متفاوت الکتریکی، مغناطیسی، مکانیکی، نوری و شیمیایی، که در اثر اندازه یکنواخت آن‌ها ایجاد می‌شود، موادی ضروری در صنعت به شمار می‌آیند. همان‌گونه که اشاره شد نانوذرات در زمینه‌های گوناگون مانند ترکیبات کاتالیستی، میکروالکترونیک‌ها، رنگدانه‌ها، پوشش‌ها، چسب‌ها، کامپوزیت‌ها، جاذب‌های فرابنفش و فروفلوئیدها استفاده‌های فراوانی دارند.

با وجود کاربردهای زیاد نانوذرات، مشکلات فراوانی نیز با آن‌ها همراه است. یکی از مهم‌ترین مشکلات نانوذرات در مهندسی شیمی سنتز آن‌ها در مقیاس‌های بالاست درحالی که بتوان ویژگی‌های آن‌ها مانند گستره‌ی اندازه، خلوص و ساختار کریستالی آن‌ها را کنترل کرد. از دیگر مشکلات نانوذرات می‌توان به تجمع<sup>۲</sup> آن‌ها اشاره کرد که طول آن‌ها را از حد نانو به شبه نانو و حتی میکرو افزایش می‌دهد و این سبب می‌شود تا خواصی که به علت نانو بودن آن‌ها به وجود آمده است، کاهش یابد یا حتی از بین برود.

کاربرد موفقیت‌آمیز نانوذرات به سنتز و اصلاح سطح آن‌ها بستگی دارد. برای بهبود پراکندگی نانوذرات و سازش‌پذیری بین نانوذرات و دیگر مواد، روش‌های فیزیکی و شیمیایی برای تغییر ساختار سطح مورد استفاده قرار می‌گیرند. روش‌های به کار گرفته شده برای اصلاح سطح نانوذرات به اصلاح شیمیایی جزئی، اصلاح مکانیکی و شیمیایی، اصلاح غشاء خارجی، اصلاح سطح با واکنش‌های استری شدن، کوپل شدن<sup>۳</sup> و گرافت شدن<sup>۴</sup> تقسیم‌بندی می‌شوند. به کمک واکنش‌های شیمیایی انجام شده بین سطح نانوذرات و اصلاحگر، ساختار سطح نانوذرات تغییر می‌یابد. این اصلاح شیمیایی سطح نقش مهمی در کاهش تجمع آن‌ها ایفا می‌کند. با جذب سطحی یا پیوند اصلاحگر

<sup>۱</sup> Sensors of gases

<sup>۲</sup> Aggregation

<sup>۳</sup> Coupling

<sup>۴</sup> Grafting



روی سطح ذرات، نیروی سطح گروه‌های هیدروکسیل کاهش یافته، از تعداد پیوندهای هیدروژنی بین ذرات کم شده و در نتیجه از تراکم آن‌ها جلوگیری می‌شود [۸-۶، ۳].

### ۱-۲-۱- سنتز نانوذرات

دو روش برای سنتز نانوذرات وجود دارد که به روش‌های بالا به پایین و پایین به بالا معروف هستند. در روش‌های بالا به پایین، نانوذرات با کاهش اندازه مواد حجیم تولید می‌شوند. در حالی که در روش‌های پایین به بالا تولید نانوذرات از مقیاس اتمی و مولکولی صورت می‌گیرد. هر یک از این روش‌ها در تمامی حالات ماده و با فرایندهای مختلفی قابل انجام است. مانند روش سل-ژل که مربوط به حالت مایع ماده می‌باشد. علاوه بر سل-ژل، نانوذرات با استفاده از امواج ریزموج<sup>۱</sup>، شعله، پلاسما و دیگر فرایندها می‌توانند سنتز شوند. هنگامی که مواد با امواج ریزموج تحت تابش قرار می‌گیرند، انرژی را از میدان ریزموج جذب می‌کنند. رشد نانوکریستال‌ها در شرایط ریزموج (دمای واکنش بالا، کنترل دمایی بیشتر و سرعت ملایم افزایش دما) کیفیت آن‌ها را بهبود می‌بخشد. سرعت ملایم افزایش دما سبب تشکیل محصولی یکنواخت می‌شود. به علاوه، این امواج سرعت واکنش و بازده واکنش را افزایش می‌دهند. پلاسما روشی برای سنتز یک مرحله‌ای نانوذرات است. برای تولید حجم زیادی از نانوذرات که توزیع یکنواخت اندازه‌ی آن‌ها دارای اهمیت نباشد از پلاسما در فشار اتمسفری استفاده می‌شود. ترکیبی از این روش با شعله و یا ریزموج نیز برای بهبود این روش می‌تواند به کار برده شود. به کارگیری شعله<sup>۲</sup> مزایایی از جمله تک مرحله‌ای بودن و عدم نیاز به حجم زیاد مایع و عوامل فعال سطحی دارد. این روش برای تولید مقادیر بالای مواد، هزینه‌ی کمی دارد. خلوص بالای نانوذرات تولیدشده از دیگر مزایای این روش است. این نانوذرات یکنواخت و کروی هستند و پخش اندازه‌ی متوسطی دارند [۹-۱۲].

#### - فرایند سل-ژل<sup>۳</sup>

یک فرایند شیمیایی مرطوب است که می‌تواند برای تولید نانوذرات با استفاده از ژلاتین، رسوب و فرایند هیدروترمال<sup>۴</sup> به کار رود. به بیان ساده، سل-ژل شامل انتقال از یک سل (ذرات بسیار ریز جامد پخش شده در یک مایع که ته‌نشین نمی‌شوند) به یک ژل (یک مایع پراکنده در بین یک زمینه جامد) است. در روش سل-ژل، مواد شیشه و سرامیک از مایع آلی فلزی<sup>۵</sup> در فرایند پلیمر شدن در دمای پایین تشکیل می‌شوند. در واقع فرایند با هیدرولیز و پلیمر شدن تراکمی مواد اولیه در محلول با استفاده از یک کاتالیست مناسب آغاز می‌شود تا یک کلویید معلق از ذراتی در ابعاد نانو تشکیل شود (سل). این سل روی یک سطح قرار می‌گیرد و سپس با تراکم بیشتر یک شبکه‌ی

<sup>1</sup> Microwave

<sup>2</sup> Flame spray

<sup>3</sup> Sol-gel

<sup>4</sup> Hydrothermal

<sup>5</sup> Metalorganic

محکم تشکیل می‌شود (ژل). این ژل می‌تواند بسوزد تا محصول نهایی ایجاد شود. مزایای ویژه‌ی این فرایند دمای پایین آن، خلوص و همگن بودن بالای محصول است [۱۳].

### ۱-۲-۲- زیر کونیا (زیر کونیوم دی‌اکسید)

ذرات نیمه‌رسانایی که اندازه‌هایی در حد نانومتر دارند به علت خواص مرتبط با اندازه اتمی آن‌ها توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. در میان این نانوذرات سرامیکی نیمه‌رسانا، زیر کونیا یک اکسید فلز ویژه دارای هردو خصلت اسید ضعیف و باز ضعیف می‌باشد. نیمه‌رسانایی از نوع p که کمبود اکسیژن فراوان را روی سطحش نشان می‌دهد. ظرفیت بالای تغییر و فعالیت اکسایش-کاهش زیر کونیا، استفاده از آن را در بسیاری از فرایندهای کاتالیستی به عنوان کاتالیست، نگه‌دارنده<sup>۱</sup> و پیش‌برنده<sup>۲</sup> یا در سلول‌های سوختی جامد مفید می‌کند. از دیگر ویژگی‌های نانوذرات زیر کونیا می‌توان به بی‌اثر بودن از لحاظ شیمیایی، پایداری حرارتی خوب، سختی بالا، ضریب انبساط گرمایی بالا و مقاومت در برابر خوردگی اشاره کرد [۱۷-۱۴].

از نظر ساختاری زیر کونیا شامل مراکز زیر کونیوم با عدد کنوردیناسیون ۷ می‌باشد. زیر کونیا یکی از اکسیدهای فلزات واسطه پر کاربرد در زمینه‌های نوری می‌باشد. این به سبب خصلت‌های خوب فیلم زیر کونیا مانند ضریب شکست بالا، انرژی شکاف نوری بزرگ (۵-۷ eV) و شفافیت بالا در ناحیه مرئی و مادون قرمز نزدیک است. بنابراین آن‌ها به طور گسترده در زمینه‌های نوری از جمله آینه‌های با بازتاب بالا و دستگاه‌های الکترونوری فعال استفاده می‌شوند. علاوه بر این زیر کونیا گزینه‌ای مناسب برای جایگزینی سیلیکون دی‌اکسید در ترانزیستورها به علت ثابت دی‌الکتریک بالا، سطح پایین جریان شکاف و مانند آن می‌باشد. این نانوذرات به علت هدایت بالای اکسیژن، در حسگرهای اکسیژن، الکترولیت‌های جامد و الکترودهای سلول سوختی استفاده می‌شوند. نانوذرات زیر کونیا به دلیل هدایت گرمایی پایین، در موتورهای دیزلی و موشک‌ها به کار می‌روند. هم‌چنین این نانوذرات در دندان پزشکی و جواهرسازی کاربرد دارند. نانوذرات زیر کونیا به عنوان افزودنی در روغن‌های روان کننده نیز استفاده می‌شوند. آن‌ها در سطح مالش قرار می‌گیرند و لغزندگی روغن پایه روی سطح را بهبود می‌دهند. این نانوذرات کاملاً در روان کننده با استفاده از تابش امواج فراصوت پراکنده می‌شوند. جاذب‌های حاوی زیر کونیا برای جذب آرسنیک (III) و (V) از آب به کار می‌روند. آرسنیک علاوه بر آلوده کردن آب‌ها، اثر مخربی بر سلامتی انسان دارد. ترکیب‌های زیر کونیا به عنوان مواد به تأخیر اندازنده آتش<sup>۳</sup> نیز مورد استفاده قرار می‌گیرند.

زیر کونیا دارای سه فاز است. فاز منوکلینیک<sup>۴</sup> از نظر ترمودینامیکی تا بالای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد پایدار است. فاز چهاروجهی<sup>۵</sup> در رنج دمایی ۱۱۰۰ تا ۲۳۷۰ درجه سانتی‌گراد وجود دارد و چهاروجهی تنها فاز پایدار در

<sup>1</sup> Support

<sup>2</sup> Promoter

<sup>3</sup> Fire retardant

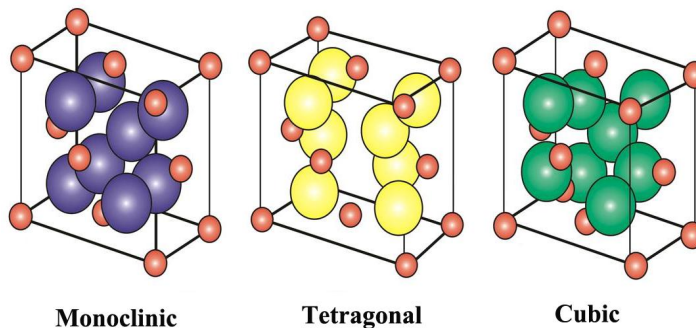
<sup>4</sup> Monoclinic

<sup>5</sup> Tetragonal

۱۳۰۰ درجه سانتی گراد است و با سرد کردن به فاز منوکلینیک بازمی گردد. در بالای ۲۳۷۰ درجه سانتی گراد می توان آن را در فاز مکعبی<sup>۱</sup> یافت. شکل (۱-۱) نمایی از این سه فاز را نشان می دهد.

دو فاز ناپایدارتر زیرکونیا نیز کاربردهای متفاوتی دارند. فرم چهاروجهی به عنوان یک ماده سرامیکی مهندسی از اهمیت ویژه ای برخوردار است. این امر به دلیل توانایی تغییر فاز از چهاروجهی به منوکلینیک می باشد. این پدیده همراه با تغییر سختی ماده همراه است. فاز تتراگونال به عنوان کاتالیست نیز کاربرد دارد. فاز مکعبی کاربردهای دیگری در صنعت خودرو به عنوان حسگر اکسیژن و در تولید سلول های سوختی دارد.

هر یک از فازهای دمای بالای زیرکونیا نیز به روش های گوناگونی می تواند سنتز شود. فاز مکعبی زیرکونیا بسیار سخت سنتز می شود زیرا واکنش هایی که برای تولید آن استفاده می شود مخلوطی از فازهای زیرکونیا را ایجاد می کند. با این وجود از روش های تخریب گرمایی، تبخیر شیمیایی و سل-ژل برای سنتز آن استفاده می شود [۲۷-۱۸].



شکل (۱-۱): فازهای مختلف زیرکونیوم دی اکسید [۲۷]

نانوذرات زیرکونیا به روش های مختلفی از جمله روش هایی که در بخش ۱-۲-۱ به آن ها اشاره شد، می توانند سنتز شوند. اما یکی از متداول ترین روش ها، سنتز نانوذرات زیرکونیا به روش رسوب دهی شیمیایی است. این یک روش تک مرحله ای در تهیه نانو اکسیدهای فلزی مختلف از جمله نانوزیرکونیا می باشد. این روش نیاز به حلال آلی و دستگاه های پیشرفته و گران قیمت ندارد. واکنش بین زیرکونیوم اکسید کلراید هشت آبه ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ) و عامل رسوب دهنده ی  $NH_3 \cdot H_2O$  جهت تولید نانوزیرکونیا استفاده می شود. ابتدا  $NH_3 \cdot H_2O$  به آب مقطر اضافه می شود تا pH به ۱۰/۵ برسد و سپس محلول  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  قطره قطره افزوده می شود تا نانوذرات زیرکونیا رسوب کنند [۲۸].

### ۳-۱- اصلاح سطح

نانوذرات اکسید معدنی مانند سیلیکون دی اکسید و آلومینیوم اکسید به عنوان پرکننده های پلیمری استفاده می شوند که سبب افزایش خواص مکانیکی، الکتریکی و مغناطیسی نانوکامپوزیت تولید شده می گردد. این بهبود خواص علاوه بر حضور فیزیکی نانوذرات، با برهمکنش مطلوب بین آن ها و پراکندگی مناسب نانوذرات در بستر

<sup>۱</sup> Cubic

پلیمری حاصل می‌شود. همان‌طور که بیان شد، پراکندگی نانوذرات به نیروی میان آن‌ها بستگی دارد. نسبت سطح به حجم بالا و انرژی سطح زیاد نانوذرات معدنی آن‌ها را بسیار ناپایدار می‌کند و در نتیجه سبب تمایل بالای آن‌ها برای واکنش شیمیایی و هم‌چنین خود تجمعی می‌شود. برای جلوگیری از ناسازگاری در سطح نانوذرات و برای دستیابی به یک پخش هموزن و کلوخه‌ای نشدن، سطح ذرات باید با یک ترکیب مناسب اصلاح شود. اصلاح سطح نانوذرات یک ابزار مهم برای افزایش سازگاری بین آن‌ها و محیط است. برهمکنش گروه‌های هیدروکسیل موجود روی سطح نانوذرات توسط پیوندهای هیدروژنی به تجمع آن‌ها کمک می‌کنند. اما حضور همین گروه‌های هیدروکسیل آن‌ها را قادر می‌سازد تا با گروه‌های عاملی اصلاح‌کننده‌های سطح برهمکنش کنند و تجمع را کاهش دهند.

همان‌طور که اشاره شد، اصلاح سطح از روش‌های مختلفی انجام می‌شود. یکی از روش‌های اصلاح سطح، اصلاح شیمیایی آن است. اصلاح شیمیایی سطح به طور گسترده برای پراکندگی خوب نانوذرات و چسبندگی پرکننده‌ها در مواد کامپوزیتی استفاده می‌شود. اصلاح شیمیایی سطح می‌تواند به وسیله‌ی واکنش‌های شیمیایی و یا با یک اصلاح‌کننده‌ی غیرفعال انجام شود. اصلاح سطح با واکنش‌های شیمیایی از یک واکنش شیمیایی بین بستر پلیمری و پرکننده معدنی نتیجه می‌شود. دو واکنشگر آلکیل سیلان و الکل به طور عمده برای این نوع اصلاح سطح استفاده می‌شود. در روش اصلاح سطح با اصلاح‌کننده غیرفعال، اصلاح‌کننده برهمکنش میان پرکننده‌های کلوخه‌ای شده را با کاهش جذب فیزیکی کاهش می‌دهد. استئاریک‌اسید می‌تواند برای این نوع اصلاح سطح استفاده شود.

اصلاح سطح به دو صورت در محل<sup>۱</sup> و پسا اصلاح<sup>۲</sup> انجام می‌شود. تحت اصلاح در محل، اتصال اصلاح‌کننده روی نانوذرات در حین رشد نانوکریستال‌ها کامل می‌شود. در این روش کنترل روی رشد و شیمی سطح نانوکریستال‌ها با مشکل مواجه است. در روش پسا اصلاح، اصلاح سطح نانوذات بعد از تشکیل آن‌ها انجام می‌گیرد [۲۹-۳۳].

### ۱-۳-۱- اصلاح‌کننده‌ها<sup>۳</sup>

عامل اصلاح‌کننده به علت ویژگی‌های ساختاری که باید دارا باشد توجه زیادی به خود جلب کرده است. آن‌ها عوامل کوپل‌شونده‌ی آلی هستند که دو یا چند گروه عاملی دارند. گروه‌های عاملی پیوندی سبب اتصال پایدار به سطح نانوذرات می‌شوند و گروه عاملی آزاد اجازه می‌دهد تا با محیط برهمکنش شیمیایی بیشتری داشته باشد و یک گروه عاملی برای ایجاد فاصله که معمولاً یک زنجیر آلکیلی بلند است و سبب افزایش سازگاری با محیط‌های آب‌گریز<sup>۴</sup> می‌شود. گروه‌های عاملی متداول، ایزوسیانات‌ها ( $-N=C=O$ )، گروه ( $-(CO)_2O-$ ) از مالئیک‌انیدرید و مشتقات دی‌کلره هستند. این گروه‌های عاملی با گروه‌های قطبی برهمکنش می‌کنند و پیوند هیدروژنی یا کووالانسی تشکیل می‌دهند. تعدادی از اصلاح‌کننده‌های سطح در طرح (۱-۱) دیده می‌شوند.

<sup>۱</sup> In situ

<sup>۲</sup> Post modification

<sup>۳</sup> Modifiers

<sup>۴</sup> Hydrophobic